

La₂O₃ - NiO의 메카노케미컬 합성에 의한 LaNiO₃ 결정상 생성

Mechanochemical Synthesis of LaNiO₃ Crystalline Phase from Mixture of La₂O₃ and NiO

김대영, 김강언, 이명교, 정수태*

(Dae-Young Kim, Kang-Eun Kim, Myoung-Kyo Lee, and Su-Tae Chung*)

Abstract

The syntheses of LaNiO₃ perovskite crystalline phase from mixtures of La₂O₃ and NiO via a mechanochemical(used planetary mill) and a wet ball mill process were investigated. A single and stable LaNiO₃ perovskite crystalline phase was successfully prepared by using a heat free mechanochemical process which produced a fine amorphous powder, while that phase was not formed in a wet ball mill process which needed heat treatment ranging from 500 to 1500°C and produced a coarse powder. It was shown that the LaNiO₃ ceramics made of the mechanochemically synthesized powder possessed a good metallic characteristic.

Key Words : LaNiO₃, La₂O₃, NiO, Mechanochemical, Planetary mill, Metallic

1. 서론

LaNiO₃는 페롭스카이트(perovskite) 결정구조를 가지며, 3d 궤도를 갖는 천이금속인 Ni의 가진자가 +2가에서 +3가로 변화함에 따라서 전기적 또는 자기적 성질이 변화하는 금속적 전기전도성 산화물이다. 이 물질은 산화-환원의 변환특성이 우수하므로 가스센서용 재료나 메탄과 휘발성 유기 성분의 산화촉매로 연구되며[1], 페롭스카이트 구조를 갖는 PZT세라믹스의 전극으로 사용되기도 한다[2]. 또한 연료전지에 사용되는 백금촉매의 대체물로 그 가능성이 제기되고 있다[3]. LaNiO₃는 사용목적에 따라서 박막 또는 후막형과 벌크형으로 나누어진다. 벌크형의 LaNiO₃는 La와 Ni의 질산염이나 염화물 등에 의한 연소법[3], 침전법[4], 용융염법

[5] 그리고 Pechini 법[6] 등이 알려져 있다. 이러한 방법들은 600-800°C의 비교적 낮은 반응온도를 가지고 있으나, 용액의 취급이 매우 조심스럽고 또한 열처리 공정에서 질소나 염소가스가 발생하므로 친환경적으로 부적합하다. 그러므로 산업적으로 가장 많이 사용하는 산화물 분말 합성법이 바람직하다. 그러나 Norman[4]에 의하면 La와 Ni 금속산화물의 고상반응은 1500°C 이상의 높은 온도에서 일어남을 기술하고 있으나 그것이 LaNiO₃를 말하는지는 분명하지 않다. 일부 연구자들의 결과[3,4]에 의하면 LaNiO₃의 결정상을 가진 시료가 약 1000°C 이상에서 La₂NiO₄의 물질로 관측되는 것으로 보아서 1500°C의 높은 반응온도에서는 LaNiO₃의 단일상 물질을 얻기는 어렵다. 이러한 이유 때문에 La₂O₃와 NiO를 출발원료로 하는 LaNiO₃의 합성방법이 보편화되지 못한 것으로 생각된다.

일반적으로 산화물 사이의 고상반응은 반응물질의 입자가 미세하면 그 반응온도가 낮아지는 것으로 알려져 있다. 따라서 La₂O₃와 NiO 분말의 입자를 아주 미세하게 한다면 비교적 낮은 온도에서 고상반응이 일어날 것이다. 최근 2종류 이상의 원

* : 부경대학교 전자공학과
(부산시 남구 대연3동
Fax : 051-620-6450

Corresponding Author : chungst@pknu.ac.kr
2002년 11월 6일 접수, 2003년 1월 20일 1차 심사완료,
2003년 4월 7일 2차 심사완료, 2003년 4월 23일 최종 심사완료

소를 갖는 분말을 분쇄하면 분쇄기의 강력한 기계적 에너지로 인하여 입자의 크기가 미세하여지고 결합이 발생하므로, 두 물질 사이의 이온 교환이 보다 쉽게되어 입자 상호간의 화학적 반응이 일어나는 것을 이용한 메카노케미컬(mechanochemical) 방법이 있다[7-9]. 이 방법은 물이나 알코올 등의 용매가 필요하지 않으므로 공정을 보다 단순화시킬 수 있고, 실온에서도 쉽게 목적에 적합한 조성을 갖는 산화물을 합성할 수 있는 이점이 있다. 따라서 이 방법을 본 실험에 적용시키면 LaNiO_3 결정상의 분말을 합성할 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 La_2O_3 와 NiO 의 산화물을 출발원료로 하여 일반적으로 잘 알려진 불밀 혼합방법과 메카노케미컬 방법에 의한 LaNiO_3 결정상의 생성 과정을 비교하고, 메카노케미컬로 합성된 분말의 열적 안정성을 검토하였다.

2. 실험

LaNiO_3 의 합성에 사용된 출발원료는 La_2O_3 (99.9%, Yakuri Pure Chemical, Japan)와 NiO (99.9%, Junsei Chemical)이다. 합성은 불밀 혼합공정과 메카노케미컬 공정의 2가지로 하였다.

1) 불밀 혼합 공정은 다음과 같다. La_2O_3 - NiO 의 50g분말을 폴리에틸렌 용기에 넣고 La_2O_3 의 수분과의 반응을 막기 위하여 에틸알콜을 용매로 하고 지르코니아볼(직경 3 mm)과 함께 24시간 습식 혼합을 하였다. 이것을 건조조에 넣어 100°C 에서 건조시켰다.

2) 메카노케미컬 공정은 다음과 같다. 금속(SUS 390)제 80 ml의 용기에 La_2O_3 - NiO 의 혼합분말 10g과 ZrO_2 ball (10 mm:5개, 5 mm:20개)을 각각 넣었다. 분쇄 기기는 planetary ball mill (Pulverisett 6, FRITSCH)을 사용하였으며 350, 450 그리고 550 rpm의 회전속도로써 분쇄하였다. 2시간 동안 분쇄하여 회전속도에 대한 분말의 반응상태를 X선 회절분석으로 확인하였다. 그 결과 350 rpm에서는 La_2O_3 와 NiO 의 피이커만 보였다. 450 rpm에서는 La_2O_3 와 NiO 의 입자들의 피이커가 감소하고, 새로운 물질인 LaNiO_3 가 생성됨을 보였다. 그리고 550 rpm에서는 LaNiO_3 의 피이커가 매우 뚜렷함을 보였다. 이상의 예비실험에서 위성선의 회전수를 너무 높게 하면 안전상의 문제가 있고, 또한 용기나 볼의 마모가 심하므로 본 실험에서는 450 rpm이 적당하다고 생각된다. 그리고 분

쇄 시 용기내부의 과도한 온도 상승을 막기 위해 50분 분쇄 후 10분씩 쉬었으며, 이러한 과정은 시료에 따라 각각 1시간, 2시간, 6시간, 15시간을 하였다.

1)과 2)의 방법에 따라서 각각 만든 분말에 4 wt%의 PVA 결합제를 섞어서 300 kg/cm^2 의 압력을 가하여 성형하고, 이를 스테인레스 망을 통하여 그레놀 상태로 만들었다. 이것을 지름 10 mm의 성형틀에 넣어서 1000 kg/cm^2 압력으로 성형하였다. 이 성형체를 여러 온도에 따라 열처리를 각각 2시간씩 하였다. 이때 전기로의 온도상승률은 120°C/h 이다. 불밀과 메카노케미컬 공정에 따른 분말 및 시료의 결정상의 변화를 XRD($\text{CuK}\alpha$, Model D/Max-2400, Rigaku)로 측정하였고, XRD 피이커의 반치폭과 Scherrer 방정식을 이용하여 입자의 크기를 계산하였다. 또한 분말의 열적 안정성을 비교검토하기 위하여 열적변화는 DTA(DTA 7, Perkin Elmer LTD)로써 확인하였고, 소결체의 표면미세구조를 SEM (S-2000, HITACHI)으로 관찰하였다. 그리고 시료의 전기적특성을 조사하기 위하여 세라믹스의 표면에 은 페이스트를 바르고 70°C 에서 10분간 열처리하여 전극을 만들었다. 시료의 온도를 2°C/min 으로 상승시키면서 저항을 멀티미터(Keithley 2000 Multimeter)로 측정하였고, 이 값으로부터 시료의 비저항값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 불밀 혼합분말의 열처리 온도에 따른 X선 회절곡선을 나타낸 것이다. 혼합분말(a)에서 La_2O_3 와 NiO 의 결정성을 나타내는 피이커가 각각 예리하고 선명하게 보였으며, $\text{La}(\text{OH})_3$ 를 제외하고는 제3의 다른 결정성을 나타내는 피이커는 관찰되지 않았다. 이것은 불밀 혼합의 공정에서 어떠한 화학물의 반응도 일어나지 않음을 알 수 있다. 그리고 $2\theta = 16^\circ, 40^\circ$ 에서 $\text{La}(\text{OH})_3$ 의 피이커가 나타나는 이유는 La_2O_3 를 공기중에 방치하면 공기중의 습기와 반응하여 쉽게 $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 변하기 때문이다[10]. 500°C 열처리 시료(b)에서 LaNiO_3 의 결정성 피이커가 관찰되기 시작하였고, 800°C 열처리 시료(c)에서 LaNiO_3 의 결정성 피이커가 조금 증가하였다. 그러나 아직도 La_2O_3 와 NiO 의 결정성 피이커가 매우 뚜렷한 것으로 보아서 두 분말 사이의 반응이 적음을 나타내었다. 질화물의 분해[3]나 침전법[4] 등에 의하면 $800\text{-}900^\circ\text{C}$ 이하에서 단

일상의 LaNiO_3 물질을 쉽게 얻을 수 있는 있었으나, 본 실험에서 La_2O_3 와 NiO 의 반응이 800°C 에서 많이 일어나지 않는 이유는 Norman이 언급한 바와 같이 NiO 의 반응성 결핍에 기인한다고 생각된다[4]. 1000°C 열처리 시료(d)에서 LaNiO_3 (JCPDS 34-1077)의 결정성 피이커가 매우 크게 증가한 반면에, La_2NiO_4 (JCPDS 33-0712, 34-0314)와 미반응한 La_2O_3 와 NiO 가 관찰되었다. 1500°C 열처리 시료(e)에서 La_2NiO_4 의 피이커가 매우 뚜렷하고 크게 증가하였으나, LaNiO_3 의 분해과정에서 생성된 미확인 피이커도 관찰되었다. 그리고 La_2O_3 의 피이커는 조금 보였으나, NiO 의 피이커는 거의 확인할 수가 없었다. 이상의 실험에서 La_2O_3 와 NiO 의 고상반응은 1500°C 의 고온에서 완료되고 그 화합물은 La_2NiO_4 가 됨을 알 수 있다. 그리고 1000°C 이상의 온도가 상승하면 LaNiO_3 는 La_2NiO_4 로 되어서 Ni가 3가에서 2가로 변화함을 알 수 있다.

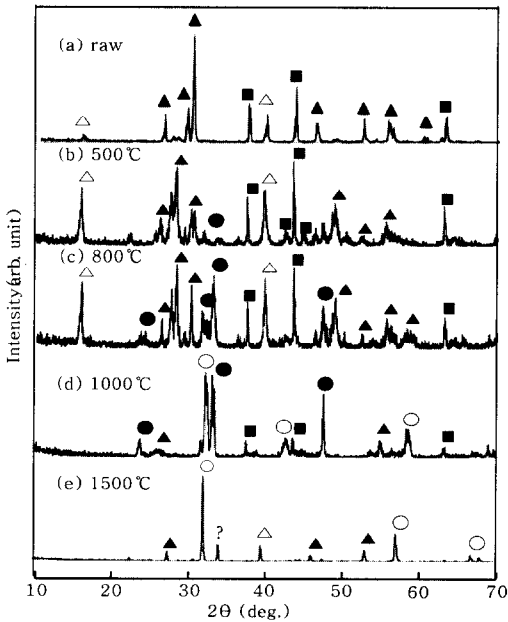


그림 1. 불필분말의 열처리온도에 대한 X선 회절곡선.

Fig. 1. XRD patterns for firing temperature of ball milling powder. (●: LaNiO_3 , ■: NiO , ○: La_2NiO_4 , ▲: La_2O_3 , △: $\text{La}(\text{OH})_3$)

한편 800°C 에서 4시간 열처리한 분말을 또다시 900°C 에서 열처리하여도 그림 1(c)와 비슷하게

LaNiO_3 와 La_2O_3 그리고 NiO 가 관찰되었다. 따라서 La_2O_3 와 NiO 분말을 불필로 습식혼합하고, 이것을 어떠한 온도에서 열처리하여도 LaNiO_3 의 단일상을 얻기에는 적합하지 않음을 알 수 있다.

그림 2는 La_2O_3 와 NiO 의 산화물을 몰타르로 10분 동안 혼합하고, 이 분말을 메카노케미컬 방법으로 혼합 분쇄하였을 때 분쇄시간에 대한 분말의 X선 회절분석한 결과를 나타낸 것이다. 이때 분말 색깔은 옅은 회색에서 짙은 검은색으로 변화하였고, 이것은 혼합물을 하소하였을 때 일어나는 현상과 비슷하므로 혼합분말에서 다른 물질이 생성됨을 의미한다. 그림 2(a)는 혼합분말 그대로의 X선 회절곡선이다.

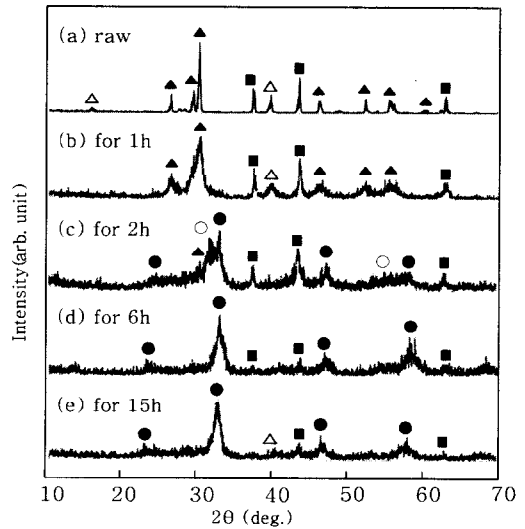


그림 2. 메카노케미칼로 처리한 분말의 분쇄 시간에 대한 X선 회절곡선.

Fig. 2. XRD patterns of mixed powders mechanochemically treated for various times. (●: LaNiO_3 , ■: NiO , ○: La_2NiO_4 , ▲: La_2O_3 , △: $\text{La}(\text{OH})_3$)

그림 2(b)는 1시간 분쇄한 것으로 La_2O_3 와 NiO 의 결정성을 나타내는 피이커의 높이는 둔하고 낮으며 주뾰 주뾰한 형태의 피이커로 변화하였다. X선 회절곡선에서 피이커의 반치폭이 넓어지는 것은 입자의 크기가 미세함을 의미하고, 다수의 피이커가 나타나는 것은 결정성이 결여된 비정질임을 알 수 있다[11]. 이와 같이 혼합분말이 기계적으로 강한 충격에너지를 받아서 La_2O_3 와 NiO 입자의 크기

가 더욱 미세하여 지고 비정질화되었기 때문이다. 이것을 확인하기 위하여 초기분말과 1시간 동안 기계적 에너지를 가한 분말의 입자크기를 XRD 피이커의 반치폭을 이용하여 Scherrer의 식[11]으로 계산한 결과는 표1과 같다. 기계적 에너지를 가함에 따라서 La_2O_3 의 입자는 457 nm에서 137 nm로 감소하였고, NiO의 입자는 475 nm에서 171 nm로 감소함을 확인할 수 있었다. 그림 2(c)에서는 2시간 동안 분쇄함으로 인하여 La_2O_3 와 NiO 입자들의 미세화와 결정결함 등이 더욱 가속화되므로 입자 상호간의 활성화에너지가 증가되어 새로운 물질인 LaNiO_3 (JCPDS 34-1077)가 생성됨을 보였다. 그리고 LaNiO_3 이외에 La_2NiO_4 (JCPDS 33-0712, 34-0314)와 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (JCPDS 83-1164)로 생각되는 물질들이 $2\theta = 32$ 부근에서 관찰되었다. 6시간 분쇄한 그림 2(d)에서는 La_2O_3 와 NiO의 피이커는 거의 사라지고 LaNiO_3 의 피이커는 더욱 뚜렷해짐을 보였다. 그러나 여기서도 미반응한 NiO의 피이커가 쉽게 관찰되었다. 이러한 것으로 보아서 전술한 바와 같이 NiO의 반응성 결핍이 매우 큼을 알 수 있다. 그리고 15시간 동안 반응시킨 그림 2(e)에서는 피이커의 형태가 6시간동안 반응시킨 것과 비슷하였다. 이것은 두 물질의 반응이 완료한 이후에는 더 이상의 에너지를 가하여도 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. 그러나 기계적 에너지를 가하는 시간이 증가함에 따라서 LaNiO_3 의 입자크기는 표 1과 같이 6시간에서는 91 nm, 15시간에서는 69 nm로 시간이 증가함에 따라서 미세함을 보였다.

표 1. 메카노케미컬로 처리한 분말의 분쇄시간에 대한 입자의 크기.

Table 1. Particle size of mixed powders mechanochemically treated for various time.(nm).

	La_2O_3	NiO	LaNiO_3
raw	456.937	474.75	.
1hour	137.102	171.051	.
2hour	.	122.15	103.51
6hour	.	.	91.98
15hour	.	.	68.91

이상의 결과로부터 메카노케미컬 방식에서는 쉽게 단일상 페롭스카이트 구조의 LaNiO_3 를 얻을 수 있는 반면에 불밀 혼합 방식에서는 단일상을 얻지

못하는 이유는 다음과 같다. 즉 표1에서 La_2O_3 와 NiO의 입자크기는 각각 457 nm와 475 nm이다. 그런데 A. Martinez-Judrez 등[3]은 La와 Ni의 질화물로부터 얻은 분말의 입자가 매우 작아서 약 30 nm이고, 하소 후 분말의 입자는 약 50 nm 임을 TEM으로 조사하였다. 이와 같이 질화물 층에 의한 물질의 입자는 매우 작아서 입자간의 반응에너지가 적으므로 비교적 낮은 온도에서도 쉽게 LaNiO_3 를 얻을 수 있다. 그러나 입자가 큰 La_2O_3 와 NiO의 분말은 열처리를 하여도 입자상호간의 활성화에너지가 높기 때문에 낮은 온도에서는 고상반응이 잘 일어나지 않는다[12]. 따라서 메카노케미컬 방법은 분말의 입자를 매우 미세하게 만들고 입자 상호간의 반응성을 증가시키므로, 별도의 열처리를 하지 않아도 (분쇄시 발생하는 용기의 온도는 약 50 °C임) 화합물의 반응이 쉽게 일어남을 알 수 있다.

그리고 메카노케미컬로 반응시킨 LaNiO_3 분말의 열적 안정도를 연구하기 위하여, 불밀로 24시간 습식혼합한 분말과 6시간 메카노케미컬로 처리한 분말을 각각 DTA 분석을 하였다. 그림 3은 두 물질에 대한 DTA 곡선을 나타낸 것이다.

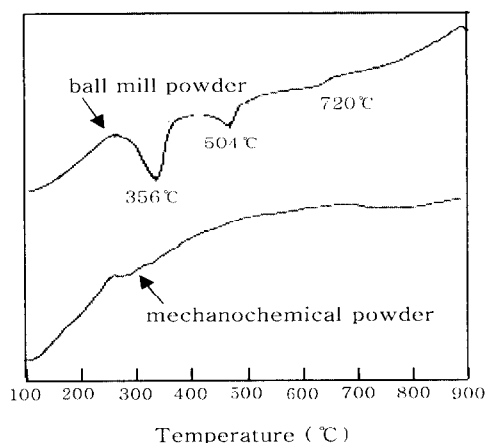


그림 3. 불밀 분말과 메카노케미컬로 처리한 분말의 DTA 곡선.

Fig. 3. DTA curves of ball milled powder and mechanochemically treated powder.

불밀로 24시간 습식혼합한 분말에서는 356°C와 504°C에서 각각 흡열 피이커가 관찰되었다. 356°C의 흡열피이커는 La_2O_3 가 공기중에 존재하는 수분과 반응하여 생긴 (비교적 쉽게 반응) $\text{La}(\text{OH})_3$ 의

분해과정에서 나타나는 것이다. 504°C에 존재하는 두 번째 흡열피커는 La_2O_3 와 NiO의 반응에 기인한 것으로 그림 1(b)의 XRD결과에서 겨우 확인할 수 있었다. 그러나 720°C 부근에 보이는 약한 발열 피커는 그 반응상태가 작았으며, 그림 1(c)의 XRD 피커의 변화로부터 어떠한 물질이 생성되었는가를 알 수 없었다.

메카노케미컬로 처리한 분말에서는 900°C의 온도범위에 걸쳐서 어떠한 흡열이나 발열피커도 관찰되지 않았다. 이것은 메카노케미컬로 처리한 분말이 열적으로 매우 안정함을 의미한다. 다만 약 300°C에서 미소한 변화는 메카노케미컬 공정중에서 남아있는 미반응한 La_2O_3 가 공기중의 수분과 반응한 $\text{La}(\text{OH})_3$ 의 분해열로 보인다. 따라서 볼밀 습식혼합으로 만든 분말은 열처리 온도의 증가에 따라서 반응이 일어난 반면에 메카노케미컬 방법에 의한 분말은 약 900°C 이하의 열처리 온도에서 안정된 결정상을 나타내었다.

그림 4는 메카노케미컬로 합성한 분말로 만든 성형체의 열처리 온도에 대한 X선 회절곡선이다. 그림 4(a)는 참고로 메카노케미컬 방법으로 혼합 분쇄한 분말을 나타낸 것이다. 그림 4(b)는 800°C에서 열처리한 것으로, 6시간 동안 메카노케미컬로 처리한 분말의 피커(그림 4(a)) 위치와 잘 일치하였다. 다만 열처리한 시료는 분말의 피커보다 매우 예리함을 보였다. 미세한 입자를 가진 분말은 열처리로 인하여 입자가 성장하므로 이로 인하여 X선 회절 피커는 매우 예리하고 그 피커 값이 증가하기 때문이다[11].

그래서 800°C에서 열처리한 시료(그림 4(b))의 입자크기를 알기 위하여 SEM으로 조사한 것이 그림 5이다. 그림 5에서 입자의 입경을 보면 약 0.4 μm 를 나타내었다. 6시간 분쇄한 분말의 입경은 표 1에서 92 nm입에 비하여 이것을 열처리한 분말의 입경은 400 nm로 증가하였음을 알 수 있다. 또한 이 시료의 밀도는 이론밀도 7.086 g/cm^3 (JCPDS 33-0710) 보다도 낮은 3.85 g/cm^3 를 나타내었고, 이 메카노케미컬로 처리한 분말을 700°C에서 소결한 것을 다시 800°C에서 4시간 열처리하였음에도 불구하고 이론밀도의 67%인 4.75 g/cm^3 를 나타내었다[13]. 이것은 La 및 Ni의 금속질화물로부터 증발 탈수법, 침전법 및 졸겔법으로 각각 만든 시료를 800°C에서 12시간 열처리하여도 그 밀도는 각각 4.377, 4.625 및 3.492 g/cm^3 을 나타낸 결과와 비슷하였다[4]. 한편 열처리 온도가 1000°C인 그림 4(c)에서는 LaNiO_3 외에 La_2NiO_4 가 새로이 생성되

었으며, La_2O_3 와 NiO도 관찰되었다. 더욱더 열처리 온도가 높아진 그림 4(d)의 1500°C인 시료에서는 La_2NiO_4 (JCPDS 33-0712, 34-0314)가 주로 생성되었고, 역시 LaNiO_3 의 분해과정에서 생성된 미확인 피커도 관찰되었다. 또한 그 밀도는 이론밀도 (7.033 g/cm^3)의 93%인 6.53 g/cm^3 으로 나타났으므로 비로소 반응이 완료되었다고 생각한다. 이러한 결과는 볼밀 혼합방법에 의한 것과 매우 유사하다. 그러므로 본 조성에 있어서 최종으로 생성되는 화합물은 LaNiO_3 가 아니라 La_2NiO_4 임을 알 수 있다.

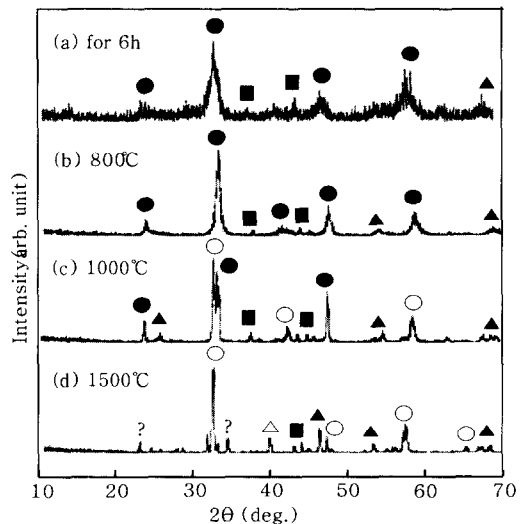


그림 4. 메카노케미컬로 합성한 분말로 만든 La_2O_3 -NiO 세라믹스의 열처리온도에 대한 X선 회절곡선.

Fig. 4. XRD patterns of La_2O_3 -NiO ceramics made of the mechanochemically synthesized powder for firing temperature. (●: LaNiO_3 , ○: La_2NiO_4 , ▲: La_2O_3 , △: $\text{La}(\text{OH})_3$, ■: NiO)

그림 6은 LaNiO_3 (800°C 소결)와 La_2NiO_4 (1500°C 소결)가 주로 존재하는 세라믹스의 저항 온도 곡선을 나타낸 것이다. LaNiO_3 시료의 저항은 온도의 상승과 더불어 증가하는 금속적 전도현상을 나타내었고, 30~150°C에서 계산한 저항온도계수는 약 0.0229 /°C이다. 그리고 고유저항은 실온부근에서 약 $10^{-3} \Omega\text{m}$ 를 나타내었으며, 이 시료의 저항값은

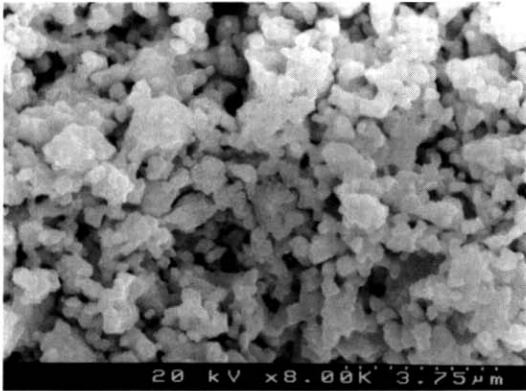


그림 5. 800°C에서 소결한 LaNiO₃ 세라믹스의 SEM.

Fig. 5. SEM of LaNiO₃ ceramic sintered at 800°C.

Lie 등[14]이 보고한 박막의 저항값 $2-3 \times 10^{-5} \Omega m$ 보다는 약 100배나 높은 값을 보였다. 박막 시료에 있어서 저항이 낮은 이유는 벌크형태의 시료에 비하여 기공의 수가 적기 때문이라 생각된다.

그리고 La₂NiO₄ 세라믹스의 고유저항은 약 $5 \times 10^{-3} \Omega m$ 로 KaO and Jeng[5]의 결과와 비슷한 수치($2.8 \times 10^{-3} \Omega m$)를 보였다. 또한 La₂NiO₄ 시료의 온도에 대한 저항특성은 LaNiO₃(정저항특성) 시료와는 반대로 온도의 상승에 따라서 감소하는 반도체적 전도현상(부저항특성)을 나타내었으며, 이와 비슷한 전도현상으로 LaNiO₃를 환원시켜 산소가 결핍된 LaNiO_{2.5-x} 물질을 만든 Moriga 등[15]의 보고가 있다. 즉 perovskite 구조(LaNiO_{2.92}와 LaNiO_{2.75})에서는 금속적인 전도를 orthorhombic 구조(LaNiO_{2.65}, LaNiO_{2.60}, LaNiO_{2.50})에서는 반도체적 전도를 나타내었다. 이것은 La₂O₃와 NiO의 반응에서 산소의 결합정도에 따라서 그 전도특성이 다를 것을 의미한다. 그러나 La₂NiO₄는 K₂NiF₄ [14/mmm, tetragonal] 구조로서 2개의 perovskite가 연결된 결정형이다[16]. Ganguly and Rao의 논문[17]에 의하면 K₂NiF₄ 구조를 갖는 화합물에서도 구성하는 물질의 종류에 따라서 금속적 및 반도체적 전도현상이 나타남을 보고하였다. 이러한 전도현상은 천이원소의 d 궤도 전자구조에 의한 것으로 설명하고 있으며, 본 실험에서 La₂NiO₄의 전도특성은 그의 결과와 잘 일치하였다. 여기서 전극물질의 전도현상은 매우 중요하다. 즉 반도체나 소자 등의 접촉면에서 전극물질이 반도체적 전도현상

(n형 또는 p형)이면 정류특성(nonohmic)을 나타내고, 금속적 전도현상이면 저항특성(ohmic)을 나타낸다. 그러므로 전극물질은 저항특성을 갖는 금속적인 전도현상이 바람직하다. 따라서 저항특성을 갖는 전극물질로 사용하기 위해서는 단일상의 LaNiO₃가 존재하도록 열처리 온도가 900°C 이하이어야 한다.

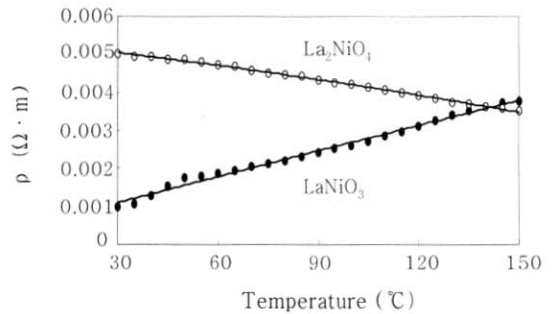


그림 6. LaNiO₃와 La₂NiO₄ 세라믹스에 대한 비저항의 온도 의존성.

Fig. 6. Temperature dependence of specific resistance of LaNiO₃ and La₂NiO₄ ceramics (●: LaNiO₃, ○: La₂NiO₄)

4. 결론

La₂O₃와 NiO를 사용하여 페롭스카이트 구조를 갖는 LaNiO₃를 합성하였다. 합성방법 즉 불밀 습식혼합 방법과 메카노케미컬 방법에 대하여 LaNiO₃ 물질의 생성과정과 분말의 열적 안정성을 비교 검토하였다. 불밀 습식혼합 방법에서는 열처리 온도가 높아도 단일상의 LaNiO₃ 생성이 어려웠다. 이것은 산화물 분말의 입자가 약 450 nm 이상이기 때문이다. 그러나 메카노케미컬 방법에서는 분쇄시간이 증가함에 따라서 분말의 입자가 약 100 nm로 미세해지고 비정질화되어 더 이상의 열처리 공정이 없어도 페롭스카이트 단일상의 LaNiO₃를 쉽게 얻을 수 있었다(450 rpm, 6시간분쇄). 또한 이 분말을 DTA와 XRD분석에 의해서 열적으로 매우 안정된 분말임을 확인하였다. 그리고 열처리 온도가 900°C 이상이면 La₂NiO₄가 생성되어 반도체적 전도특성을 나타내었다. 따라서 저항성 전도특성을 갖는 LaNiO₃의 전극용 물질을 얻기 위해서는 900°C 이하의 열처리 온도가 바람직하다.

참고 문헌

- [1] Tzong-Rong Ling, Zu-Bon Chen, and Min-Dar Lee, "Studies on catalytic and conductive properties of LaNiO_3 for oxidation of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO , and CH_4 ", *Catalysis Today*, Vol. 26, p. 79, 1995.
- [2] Y. Zhang, Q. F. Zhou, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, "Conducting lanthanum nickel oxide as electrodes for lead zirconate titanate films", *Thin Solid Films*, Vol. 375, p. 87, 2000.
- [3] A. Martinez-Juarez, L. Sanchez, and E. Chinarro, "Electrical characterisation of ceramic conductors for fuel cell applications", *Solid State Ionics*, Vol. 135, p. 525, 2000.
- [4] A. K. Norman and M. A. Morris, "The preparation of the single-phase perovskite LaNiO_3 ", *J. Materials Processing Tech.*, p. 91, 1999.
- [5] Chen-Feng Kao and Charng-lih Jeng, "Preparation and characterisation of lanthanum nickel strontium oxides by combined coprecipitation and molten salt reactions", *Ceramics International*, Vol. 26, p. 237, 2000.
- [6] J. D. G. Fernandes, D. M. A. Melo, and L. B. Zinner, "Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO_3 perovskite via Pechini method", *Materials Lett.*, Vol. 53, p. 122, 2002.
- [7] Jose F. Fernandez-Bertran, "Mechanochemistry: an overview", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 71, No. 4, p. 581, 1999.
- [8] 조정호, 조종래, 김강언, 정수태, 조상희, "메카노케미컬 방식에 의한 BMN 세라믹 합성", *한국전기전자재료학회 2000추계학술대회논문집*, 23권, 1호, p. 208, 2000.
- [9] 조정호, 최상수, 김강언, 정수태, 조상희, "분쇄 방식에 따른 LaAlO_3 세라믹의 합성과 유전 특성", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 3호, p. 238, 2002.
- [10] Y. Jiang, Y. Wu, Y. Xie, and Y.T. Qian, "Synthesis and characterization of nanocrystalline lanthanide oxysulfide via a $\text{La}(\text{OH})_3$ gel solvothermal route", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 10, p. 2628, 2000.
- [11] 理學電機株式會社, "X線回折の手引", 東京, p. 75, 1981.
- [12] 김문일, 이동희 편역, "분말야금. 소결기구", 청문각, p. 106, 1983.
- [13] 조정호, 조주현, 김강언, 정수태, "LaNiO₃ 전도성 세라믹의 합성과 도전특성", *한국전기전자재료학회 2001추계학술대회논문집*, 14권, 1호, p. 406, 2001.
- [14] Y. Liu, N. Xu, X. G. Zheng, T. Watanabe O. Agyeman, and M. Akiyama, "Effect of thermal annealing on transparent conductive LaNiO_3 thin film prepared by an aqueous method", *J. of Materials Science*, Vol. 35, p. 937, 2000.
- [15] T. Moriga, O. Usaka, I. Nakabayashi, T. Kinouchi, S. Kikkawa, and F. Kanamaru, "Characterization of oxygen-deficient phase appearing in reduction of the perovskite-type LaNiO_3 to $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ ", *Solid State Ionics*, Vol. 79, p. 252, 1995.
- [16] Francis S. Galasso, "Structure and Properties of Inorganic Solids", Pergamon Press, Oxford, p. 188, 1970.
- [17] P. Ganguly and C. N. R. Rao, "Electron transport properties of transition metal oxide systems with the K_2NiF_4 structure", *Mat. Res. Bull.* Vol. 8, p. 405, 1973.